



TITLE:

海洋における銅安定同位体の生物  
地球化学循環に関する研究(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

高野, 祥太郎

---

CITATION:

高野, 祥太郎. 海洋における銅安定同位体の生物地球化学循環に関する研究. 京都大学, 2015, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18815>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏 名	高野 祥太郎
論文題目	海洋における銅安定同位体の生物地球化学循環に関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>銅 (Cu) は硝化、脱窒を行う酵素、電子伝達系のプラストシアニン、酸素運搬のヘモシアニンなどに含まれ生物活動に不可欠な元素である一方、その水和イオンは生物にとって有毒である。海洋の Cu 濃度は 0.5 ~ 6 nmol/kg である。また、その分布は生物活動による循環を示すリサイクル型であるが、粒子による吸着除去 (スキャベンジング) の影響をうけることが知られている。海洋では、Cu<sup>2+</sup>の 99.7%以上が有機配位子によって錯形成されているため水和イオンは 10<sup>-14</sup> mol/kg 程度に抑えられている。Cu の同位体には <sup>63</sup>Cu と <sup>65</sup>Cu がある。Cu の同位体比は、含まれる物質によって異なり、粒子への吸着、生物による取り込み、酸化還元反応によって同位体分別を生じる。本研究では、海水中 Cu 同位体比の精密分析法を開発した。また、その分析法を用いて、海洋における Cu の濃度と同位体比の分布を調べ、Cu の生物地球化学循環を明らかにした。</p>			
海水中 Cu 同位体比精密分析法			
<p>重金属の同位体比測定に広く用いられているマルチコレクター型質量分析装置 (MC-ICP-MS) は、ほぼ全ての元素を高い効率でイオン化し、精確な同位体比測定が可能である。しかし、海水中の Cu 濃度は低く、Na、Mg、S、Ti などの共存元素が測定に干渉するため、海水をそのまま MC-ICP-MS に導入するだけでは、同位体比を正確に測定できない。測定に先立って Cu を 1000 倍程度濃縮し、共存元素を除去しなければならない。本研究では、エチレンジアミン三酢酸基を配位子に持つキレート樹脂 NOBIAS Chelate PA-1、および陰イオン交換樹脂を用いて Cu を濃縮分離した。これにより、測定に干渉する共存元素を問題の無いレベルまで除くことができた。分析法の精度は±0.05‰ (2SD)であり、先行研究に比べて高精度の分析を実現した。また、他研究機関と相互較正を行い、分析法の確度を確かめた。</p>			
海洋における Cu 同位体の生物地球化学循環			
<p>北太平洋、インド洋における溶存態 Cu 濃度および Cu 同位体比 (δ<sup>65</sup>Cu) の鉛直分布を明らかにした。Cu 濃度は 0.6 ~ 4.6 nmol/kg であった。その鉛直分布は、表層から海底に向かって増え続ける傾向があった。δ<sup>65</sup>Cu は、いずれの測点でも表層では約 0.4‰であった。δ<sup>65</sup>Cu は深層で高く、最大 0.85‰にまで増加した。また、深層の δ<sup>65</sup>Cu はみかけの酸素消費量と直線関係にあった。これは、深層水の年齢が増すと重い同位体 <sup>65</sup>Cu の比率が増えることを意味している。Cu の供給源の一つと考えられる雨水についても分析を行った。雨水の溶存態 Cu 濃度は、1.1 ~ 23.5 nmol/kg であった。δ<sup>65</sup>Cu は、約 0‰であり、地殻の値 (0‰) に近かった。本研究では、これらのデータを基に、海洋における Cu 同位体比の分布を支配する要因について考察した。表層の δ<sup>65</sup>Cu は、河川水、雨水 (大気塵を含む)、深層海水の混合で支配され、植物プランクトンによる取り込みとその表面への吸着ではほとんど変化しないと考えられた。深層の δ<sup>65</sup>Cu は、軽い同位体 <sup>63</sup>Cu を優先的に除去するスキャベンジングのために、時間とともに表層に比べて高くなると考えられた。また、Cu の濃度と同位体比に基づいて、Cu の海洋循環の新しいボックスモデルを構築し、大気からの Cu の供給フラックス、海洋における Cu の滞留時間などを見積もった。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

海洋の重金属は、生物必須元素として生態系と生物多様性に深く関わっている。さらに、重金属は、現代海洋の物質循環のトレーサー、および古海洋の環境復元のプロキシ（手掛かり）として大きな可能性を秘めている。従来、重金属の海洋化学研究は、濃度に基づいていた。しかし、濃度のみでは、過程の詳細な考察は難しかった。重金属は、河川水、大気塵、熱水活動などによる海洋への供給、生物による取り込みと代謝、粒子への吸着と堆積、その後の続成過程において、同位体分別を起こす。安定同位体比は、これらの過程を理解する上で有力な「指紋」となる。重金属安定同位体比を海洋化学研究に活用するためには、同位体比を 0.01% 以下の精度で測定しなければならない。しかし、海水中重金属は濃度が低いため、数 100 倍以上の濃縮が必要である。同重体イオンの干渉やマトリックス効果を除くために、共存元素をきわめて高い分離係数で分離しなければならない。試料の採取と分析の操作を通して、雰囲気、試薬、器具などから目的元素が混入汚染することを防ぐクリーン技術が必要である。さらに、化学分離において同位体分別を起こさないために、回収率は定量的でなければならない。これらすべての要求を満たす前処理は容易でない。現在、世界の先端研究室がこの分野に注目し、熾烈な開発競争を繰り広げている。

Cu は栄養性と毒性の両方を併せ持ち、その分布が生物による取り込み、輸送、分解と沈降粒子による吸着除去（スカベンジング）の両方の影響を受ける点で興味深い。海水中 Cu の同位体比はすでにいくつかの報告があるが、恐らく共存物質の影響を完全に除けていなかったため誤差が大きく、細かい議論が難しかった。申請者は、キレート樹脂固相抽出法とイオン交換法を組み合わせることで、簡便かつ高選択的な前処理法を確立し、高精度な Cu 同位体比分析を可能にした。さらに、この分析法を太平洋、インド洋、大西洋の海水試料、および雨水試料に適用し、Cu の濃度と同位体比の分布を明らかにした。特に、深層海水の Cu 同位体比が深層海水の年齢とともに一様に増加することを見いだした。さらに、Cu の濃度と同位体比に基づく新しいボックスモデルを構築し、Cu の生物地球化学循環に関する理解を深めた。これらの成果は、重金属の海洋化学研究に対する顕著な貢献である。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 1 月 13 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。